

**THERMOPLASTIC RESIN FILM LAMINATE**

**Patent number:** JP63267550  
**Publication date:** 1988-11-04  
**Inventor:** NOSE KATSUHIKO; INOUE TAKANARI; MAKIMURA OSAMU  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
- international: **B32B27/36; C08J7/04; B32B27/36; C08J7/00; (IPC1-7): B32B27/36**  
- european:  
**Application number:** JP19870102576 19870425  
**Priority number(s):** JP19870102576 19870425

Report a data error here

**Abstract of JP63267550**

**PURPOSE:** To realize excellent easy slipping transparency by a method wherein polyester resin composition produced by blending water-insoluble polyester copolymer, which is formed from specified components, with zirconium compound in a specified blending ratio by weight is laminated to a thermoplastic film. **CONSTITUTION:** Polyester copolymer A is water insoluble and produced by reacting mixed dicarboxylic acid of 0.5-15mol.% of dicarboxylic acid, which contains metal sulfonate group, and 85-99.5mol.% of dicarboxylic acid, which does not contain metal sulfonate group, with glycol component. Polyester resin composition produced by blending the polyester copolymer A with zirconium compound B is laminated to a thermoplastic film such as polyester or the like. As the zirconium compound, ammonium zirconium carbonate, zirconium acetate and the like are cited. The blending ratio is set to be A/B=100,000/5-100,000/50,000.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-267550

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 32 B 27/36

識別記号 庁内整理番号  
6762-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂フィルム積層物

⑯ 特 願 昭62-102576

⑰ 出 願 昭62(1987)4月25日

⑱ 発 明 者 野 瀬 克 彦 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究所敦賀分室内

⑲ 発 明 者 井 上 敬 也 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究所敦賀分室内

⑳ 発 明 者 牧 村 修 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究所敦賀分室内

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂フィルム積層物

2. 特許請求の範囲

(I) (A) 全ジカルボン酸成分に0.5~15モル%のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を含有する混合ジカルボン酸成分とグリコール成分とから形成された水不溶性ポリエステル共重合体および(B) シルコニウム化合物を(A) / (B) = 100000/5~100000/50000重量割合に配合されたポリエステル樹脂組成物が少なくとも片面に積層されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム積層物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、易滑性、平滑性にすぐれた熱可塑性樹脂フィルム積層物及びその製法に関するものである。

(従来の技術)

周知の如く熱可塑性樹脂フィルム、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン等、特にポリエステルフィルムとりわけポリエチレンテレフタレートフィルムは高度の結晶性、すぐれた透明光沢性、力学的性質、耐薬品性、耐熱性等を有することから、広範囲な用途に年々急速に使用されている。

しかしながら、従来からよく知られている様にポリエステルフィルムの摩擦係数が大きいとフィルム同士がすべらず極端に悪いとブロッキングを起こし、フィルムの取り扱いのみならず製膜上特に巻取りが困難になる。このため従来まではフィルムの摩擦係数を下げるために該フィルムに無機もしくは有機物質を単独あるいは混合して添加することによりその目的を達してきた。しかし、この様なフィルムに添加量が少ないとその効果は小さく多量の添加がなされるため該フィルムの透明性、潤度などが急激に低下する。すなわち、透明性を無添加のものとはほぼ同一にして該フィルムの摩擦係数を大巾に低下させたフィルムは存在しな

## 特開昭63-267550(2)

かったのである。さらに同一の添加物を同一量だけポリエステルに添加しても摩擦係数の低下の割合は熱処理条件に大きく依存し、熱履歴が大きいほどこの低下割合は大きくなる。また一方、ポリエステルフィルムにポリ有機シロキサンなどを添加することにより、易滑透明性に優れたフィルムを得る方法が提案されているが、ポリ有機シロキサンの添加量を増すと共に易滑性になるが逆にフィルムの透明性低下はいなめず、寸法安定性及びヤング率などの機械的性質も低下する傾向があり、更にナール加工を巻きとる前に施す方法があるが、二次加工でのスリットでナール加工部分がトリミングされたり、片側のみに存在するようになるなど、従来の製造法は種々の問題を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは前記従来技術における問題点すなわち平滑性、易滑性を同時に付与することの困難性を解決するため鋭意研究、努力した結果、本発明を完成させるに至ったものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は

(A) 全ジカルボン酸成分に0.5~15モル%のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を含む混合ジカルボン酸成分とグリコール成分とから形成された水不溶性ポリエステル共重合体および(B) シルコニウム化合物を(A)/(B)=100000/5~100000/50000重量割合に配合されたポリエステル樹脂組成物が少なくとも片面に積層されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム積層物である。

本発明のポリエステル共重合体(A)は、スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸0.5~15モル%と、スルホン酸金属塩基を含有しないジカルボン酸85~99.5モル%との混合ジカルボン酸をグリコール成分と反応させて得られた実質的に水不溶性のポリエステル共重合体である。実質的に水不溶性とは、ポリエステル共重合体を80℃の熱水中で攪拌しても熱水中にポリエステル共重合体が消散しないことを意味し、具体的にはポ

リエステル共重合体を過剰の80℃熱水中で24時間攪拌処理した後のポリエステル共重合体の重量減少が5重量%以下のものである。

上記のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等の金属塩基があげられ、特に好ましいのは5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸である。これらのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸成分は、全ジカルボン酸成分に対して0.5~15モル%であり、15モル%を超えるとポリエステル共重合体の耐水性が著しく低下し、また0.5モル%未満ではシルコニウム化合物に対する分散性が著しく低下する。

スルホン酸金属塩基を含まないジカルボン酸としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、

2,6-ナフタレンジカルボン酸等をあげることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分の40モル%以上であることが好ましい。40モル%未満ではポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性が低下する。脂肪族および脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などがあげられる。これらの非芳香族ジカルボン酸成分を加えると、場合によっては接着性能が高められるが、一般的にはポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性を低下させる。

上記混合ジカルボン酸と反応させるグリコール成分としては、炭素数2~8個の脂肪族グリコールまたは炭素数8~12個の脂環族グリコールであり、具体的には、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリ

## 特開昭63-267550(3)

コール、1, 6-ヘキササンジオール、1, 2-シクロヘキササンジメタノール、1, 3-シクロヘキササンジメタノール、1, 4-シクロヘキササンジメタノール、p-キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどである。またポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがあげられる。

ポリエステル共重合体は、通常の熔融重縮合によって得られる。すなわち上記のジカルボン酸成分およびグリコール成分を直接反応させて水を留去しエステル化したのち、重縮合を行なう直接エステル化法、あるいは上記ジカルボン酸成分のジメチルエステルとグリコール成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換を行なわせたのち重縮合を行なうエステル交換法などによって得られる。その他、溶液重縮合、界面重縮合なども使用され、この発明のポリエステル共重合体は重縮合の方法によって限定されるものではない。

0~120℃で攪拌する方法がある。

上記水溶性有機化合物は、20℃で1gの水に対する溶解度が20g以上の有機化合物であり、具体的に脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステル、ケトン化合物であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の1価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類である。これら水溶性有機化合物は、単独または2種以上を併用することができる。上記化合物のうち、水への分散性、フィルムへの塗布性からみて、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブが好適である。

上記の(A)ポリエステル共重合体、(C)水溶性有機化合物および(D)水の配合重量割合は  
 $(A)/(C) = 100/20 \sim 100/5000$

前記ポリエステル共重合体とシリコニウム化合物を配合したポリエステル樹脂組成物をフィルムに積層する場合、該ポリエステル樹脂組成物とフィルム用原料樹脂とを押出機の別々の押出口から同時に共押出しする方法や該ポリエステル樹脂組成物の溶融シートをフィルムの上に押し出し積層する方法、シリコニウム化合物を配合した該ポリエステル共重合体の水系分散液をフィルムにコーティングする方法等があり、いずれを採用してもよいが該ポリエステル共重合体の水系分散液をコーティングする方法が薄膜をフィルム上に形成させることが出来、易滑性の点でより好ましい。

該ポリエステル共重合体の水系分散液を得るには、水溶性有機化合物とともに水に分散することが必要である。例えば、上記ポリエステル共重合体と水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、この混合物に水を加え攪拌して分散する方法、あるいは逆に、混合物を水に加え攪拌して分散する方法、あるいはポリエステル共重合体と水溶性有機化合物と水とを共存させて4

$$(C)/(D) = 100/50 \sim 100/10000$$

を満たすことが重要である。ポリエステル共重合体に対して水溶性有機化合物が少なく(A)/(C)が100/20を超える場合は、水系分散液の分散性が低下する。この場合、界面活性剤を添加することによって、分散性を補助することができるが、界面活性剤の量が多過ぎると接着性、耐水性が低下する。逆に(A)/(C)が100/5000未満の場合、または(C)/(D)が100/50を超える場合は、水系分散液中の水溶性有機化合物量が多くなりコート後の溶剤残留の危険性が生じやすい。さらにコスト高となるので化合物回収を考慮する必要がある。(C)/(D)が100/10000未満の場合は、水系分散液の表面張力が大きくなり、フィルムへの濡れ性が低下し、塗布斑を生じ易くなる。この場合、界面活性剤の添加によって濡れ性を改良することができるが、界面活性剤の量が多過ぎると上記したと同様に接着性や耐水性が低下する。

更にこの分散液に添加するシリコニウム化合物

## 特開昭63-267550(4)

としては炭酸ジルコニウムアンモニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酸塩化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニルなどが挙げられるがこれらに限定されるものでない。更にジルコニウム系ポリマーも含まれる。

(A) に対して (B) の用いる量は (A) / (B) = 100000 / 5 ~ 100000 / 50000 の割合が良く、好ましくは (A) / (B) = 1000 / 2 ~ 1000 / 200 である。

このようにして得られるポリエステル共重合体の水分散液にはアルキルシリケートの加水分解物の外に無機又は有機架橋剤、不活性粒子、潤滑剤、着色剤、制電剤、導電剤、界面活性剤、消泡剤などの添加剤を混合してもよい。更にアクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリアミド系、ゴム系、セルロース系、ビニルエステル系などのポリマーを混合してもよい。

このようにして得られるポリエステル共重合体

の水系分散液をポリエステルフィルムにコート法で塗布するのは、ポリエステルフィルムが溶融押出された未延伸フィルム、あるいは一軸延伸フィルム又は二軸延伸フィルムのいずれでもよいが、二軸延伸フィルムに塗布するのはフィルムが広巾になっており、かつフィルムの走行速度が速くなっているため均一に塗布しにくく、更に前二者がコート剤の密着性などの点でより好ましい。

ポリエステルフィルムにコート法で塗布される水系分散液の塗布量は、二軸延伸後のフィルム上に存在する量としてポリエステル共重合体として 0.01 ~ 5.0 g / m<sup>2</sup> である。塗布量が 0.01 g / m<sup>2</sup> 未満の場合はジルコニウム化合物を固着する力が弱くなり耐久性能がわるくなる。5.0 g / m<sup>2</sup> 以上塗布すると逆にすべり性が悪くなる。

また、上記ポリエステル共重合体の水系分散液を塗布する前に、ポリエステルフィルムにコロナ放電処理を施すことによって、水系分散液の塗布性がよくなり、かつポリエステルフィルムとポリエステル共重合体塗膜との間の接着強度が改善さ

れる。

またコート後あるいは二軸延伸後のポリエステル共重合体膜に、コロナ放電処理、窒素雰囲気下でのコロナ放電処理、紫外線照射処理などを施すことによってフィルム表面の濡れ性や接着性を向上させることができる。

また本発明においては、熱可塑性樹脂フィルムとしてポリエステルフィルム、とりわけポリエチレンテレフタレートフィルムを使用する場合には積層及び製膜工程等で発生したフィルム屑を回収、再利用出来るので好ましい。

またポリエステルとしては、平滑性の点で出来るだけ滑剤量が少ない方が好ましく、好ましくは 300 ppm 以下である。しかし高易滑性を得るためには 300 ppm 以上でも良い。

上記の方法によって製造されたコーティングポリエステルフィルムは、磁気テープ用ベースフィルム、ラベルステッカー用ベースフィルム、ケミカルマット用ベースフィルム、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、食品包装用フィルム、その他

ポリエステルフィルムが使用されているすべての用途に使用することができる。

## (実施例)

以下にこの発明の実施例を説明する。実施例中、% は重量基準を示す。

実施例で採用した測定法は下記の通りである。

## (I) 摩擦係数

A S T M - 1894 に準じ、東洋精機社製テンシロンを使用し、積層面と非積層面とを合わせて測定した値である。

## (II) フィルムの表面平滑性

サーフコム 300 A 型表面粗さ計 (東京精密製) を用い、針径 1 μm、加重 0.07 g、測定基準長 0.8 mm、カットオフ 0.08 mm の条件で測定した中心線平均粗さ (R A (μm)) で表示する。

## 実施例 1

## (I) ポリエチレンテレフタレートの製造

エチレングリコール 200 ml 中に水酸化鉛 PbO・Pb(OH)<sub>2</sub> 2.2 g (Pb 0.95 × 10<sup>-3</sup> モル) を

## 特開昭63-267550(5)

溶解し、この溶液に  $\text{GeO}_2$  2.0g ( $1.9 \times 10^{-3}$  モル) を添加して  $197^\circ\text{C}$  のエチレングリコールの沸点で還流加熱すると約30分で透明な溶液が得られた。次にこの溶液を重縮合触媒とするポリエチレンテレフタレート製造を行なった。ジメチルテレフタレート620部、エチレングリコール480部、エステル交換触媒として酢酸亜鉛  $2n(\text{oAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を反応させ、更に減圧下 ( $10 \sim 0.2 \text{ mm Hg}$ ) で2時間重縮合反応を行ない、平均分子量18000、軟化点  $140^\circ\text{C}$  のポリエステル共重合体を得た。このポリエステル共重合体300部と  $n$ -ブチルセロソルブ140部とを容器中で  $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 、約3時間攪拌して、均一にして粘稠な溶液を得、この溶液に水580部を徐々に添加し約1時間後に均一な淡白色の固形分濃度30%の水分散液を得、更にこれに炭酸シルコニウムアンモニウムを上記固形分に対して2.5重量%を超音波をかけながら攪拌下で添加混合し、水1500部、エチルアルコール1500部を加えて希釈し、固形分濃度9%の塗布液を得た。

得られたフィルムの物性を第1表に示した。第1表から分る様に得られたフィルムは平滑で易滑性にすぐれている。

## 比較例1

実施例1において炭酸シルコニウムアンモニウムを添加しなかった以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。

得られたフィルムの物性を第1表に示した。第1表から分る様に得られたフィルムは平滑ではあるが易滑性に劣る。

## 比較例2

実施例1においてコーティングしなかった以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。

得られたフィルムの物性を第1表に示した。第1表から分る様に得られたフィルムは平滑ではあるが易滑性に劣る。

以下 余 白

この液を  $40^\circ\text{C}$  で48時間放置し次の工程に供した。

## (3) コートフィルムの製造

(1) で製造したポリエチレンテレフタレートを  $280 \sim 300^\circ\text{C}$  で溶融押出し、 $15^\circ\text{C}$  の冷却ロールで冷却して厚さ1000ミクロンの未延伸フィルムを得、この未延伸フィルムを両面の異なる  $85^\circ\text{C}$  の一對のロール間で縦方向に3.5倍延伸し、前記の塗布液をエアナイフ方式で塗布し、 $70^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥し、次いでテンターで  $98^\circ\text{C}$  で横方向に3.5倍延伸し、さらに  $200 \sim 210^\circ\text{C}$  で熱固定し厚さ100ミクロンの二軸延伸コーティングポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムの物性を第1表に示した。第1表から分る様に得られたフィルムは平滑で易滑性にすぐれている。

## 実施例2

実施例1において炭酸シルコニウムアンモニウムを酢酸シルコニウムに変えた以外実施例1と同様にしてフィルムを得た。

第 1 表

	摩擦係数		表面粗さ
	$\mu_s$	$\mu_d$	$R_a$
実施例 1	0.42	0.40	0.005
2	0.45	0.41	0.005
比較例 1	2.0<	2.0<	0.004
2	2.0<	2.0<	0.003

## (発明の効果)

このように本発明の方法によって得られた熱可塑性樹脂フィルム積層物は平滑で易滑性が良好であるという効果がある。

特許出願人 東洋紡績株式会社